

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-84429  
(P2003-84429A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)	
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1	2 H 0 2 5
	5 1 2		5 1 2	5 E 3 1 4
7/027	5 0 2	7/027	5 0 2	
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28	D	

審査請求 未請求 請求項の数36 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-62849(P2002-62849)  
 (22) 出願日 平成14年3月8日(2002.3.8)  
 (31) 優先権主張番号 特願2001-203518(P2001-203518)  
 (32) 優先日 平成13年7月4日(2001.7.4)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002004  
 昭和電工株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 (72) 発明者 田村 堅志  
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内  
 (72) 発明者 平田 元之  
 神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭和電工株式会社総合研究所川崎研究室内  
 (74) 代理人 100118740  
 弁理士 柿沼 伸司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 レジスト用硬化性難燃組成物およびその硬化物

## (57) 【要約】

【課題】 難燃性、可撓性、はんだ耐熱性、耐湿性、高温信頼性に優れ、透明性も良好であり、特にF P C用のカバレイ、ソルダーレジスト等として好適なレジスト用硬化性難燃組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 硬化性プレポリマーを主体とするレジスト用硬化性樹脂材料（例えばアクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有する感光性プレポリマー（A）、前記（A）を除くエチレン性不飽和基を有する化合物（B）、光重合開始剤（C）からなる光硬化性樹脂材料など）と、少なくとも水和金属化合物及び臭素化エポキシ化合物を含む難燃性付与剤とを配合してレジスト用硬化性難燃組成物とする。

【請求項13】前記レジン用硬化性樹脂材料が、熱硬化性樹脂材料である請求項1に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項14】有機溶媒が含まれていることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項15】前記水和金属化合物の熱分解時の吸熱量が400J/g以上であることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項16】前記水和金属化合物が、水酸化アルミニウムおよび/または水酸化マグネシウムである請求項1～15のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項17】前記水和金属化合物が、層状結晶構造をなし該結晶層間に水和アニオンを有するハロゲン化合物である請求項1～15のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項18】前記水和金属化合物が、前記レジン用硬化性樹脂材料100質量部に対し10～100質量部配合されていることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項19】前記臭素化エポキシ化合物が、エポキシ当量200～3,000、臭素含有量40～60質量%のフタロエポキシ樹脂である請求項1～18のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項20】前記臭素化エポキシ化合物が、臭素含有量30～60質量%の多官能エポキシ(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項21】前記臭素化エポキシ化合物が、前記レジン用硬化性樹脂材料100質量部に対し10～80質量部配合されていることを特徴とする請求項1～20のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項22】前記難燃性付与剤が、さらにリン酸エステル化合物を含むことを特徴とする請求項1～21のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項23】前記リン酸エステル化合物のリン原子が5価のものである請求項22に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項24】前記リン酸エステル化合物が、芳香族基を有するものである請求項22または23に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項25】前記リン酸エステル化合物が、レジン用硬化性樹脂材料100質量部に対し0.5～40質量部配合されていることを特徴とする請求項2～24のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項26】粘度が500～500,000mPa・s(25℃)であることを特徴とする請求項1～25の

# 【特許請求の範囲】

【請求項1】レジン用硬化性樹脂材料と、少なくとも水和金属化合物および臭素化エポキシ化合物を含む難燃性付与剤(D)とを含むことを特徴とするレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項2】前記レジン用硬化性樹脂材料が、光硬化性樹脂材料である、請求項1に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項3】前記光硬化性樹脂材料が、少なくともアクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有する感光性アクリレート(A)、前記感光性アクリレート(A)を除くエチレン性不飽和基を有する化合物(B)、および光重合開始剤(C)からなることを特徴とする請求項2に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項4】前記感光性アクリレート(A)が、1分子中にカルボキシ基と少なくとも2個のエチレン性不飽和基を併せ持つことを特徴とする請求項3に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項5】前記感光性アクリレート(A)が、カルボキシ基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする請求項3または4に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項6】前記カルボキシ基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物の固形分酸価が10mgKOH/g以上であることを特徴とする、請求項5に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項7】前記感光性アクリレート(A)が、カルボキシ基を有するアクリレート(メタ)アクリレート化合物の固形分酸価が5～150mgKOH/gであることを特徴とする、請求項7に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項8】前記カルボキシ基を有するアクリレート(メタ)アクリレート化合物の固形分酸価が5～150mgKOH/gであることを特徴とする、請求項3または4に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項9】前記感光性アクリレート(A)が、酸価が5mgKOH/g以上、60mgKOH/g未満のカルボキシ基を有するアクリレート(メタ)アクリレート化合物と、酸価が60mgKOH/g以上、150mgKOH/g以下のカルボキシ基を有するアクリレート(メタ)アクリレート化合物とを含むことを特徴とする、請求項3または4に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項10】前記レジン用硬化性樹脂材料が、電子線硬化性樹脂材料である請求項1に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項11】前記レジン用硬化性樹脂材料が、X線硬化性樹脂材料である請求項1に記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

【請求項12】熱硬化性樹脂と熱重合触媒とを含むことを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のレジン用硬化性樹脂組成物。

いずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 27】請求項 1～26 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物が硬化したことを特徴とする硬化物。

【請求項 28】請求項 1～26 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物と着色剤とを含有することを特徴とするインク。

【請求項 29】請求項 1～26 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物または請求項 28 に記載のインクを、基板上に 10～100  $\mu\text{m}$  の厚みで塗布した後、60℃～100℃の温度範囲で 5分～30分間乾燥し、5～70  $\mu\text{m}$  の厚みとした後、露光および現像後、熱硬化させることを特徴とするレジスト用硬化性難燃組成物の硬化方法。

【請求項 30】請求項 1～26 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物から形成された感光層を支持体上に有することを特徴とするドライフィルム。

【請求項 31】支持体がポリエステルフィルムであることを特徴とする請求項 30 に記載のドライフィルム。

【請求項 32】請求項 1～26 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程を有することを特徴とする感光性ドライフィルムの製造方法。

【請求項 33】請求項 1～26 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物からなることを特徴とする絶縁保護被膜。

【請求項 34】請求項 33 に記載の絶縁保護被膜を有することを特徴とするプリント配線基板。

【請求項 35】請求項 33 に記載の絶縁保護被膜を有することを特徴とするフレキシブルプリント配線基板。

【請求項 36】請求項 30 または 31 に記載の感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程と、感光層を露光する露光工程と、露光工程後の現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を有することを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板等の製造に使用される保護膜形成用のレジスト用硬化性難燃組成物およびその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板の製造においては、従来より、エッチング時に使用されるレジスト、はんだ付け工程で使用されるソルダレジストなど、種々の基板保護手段が必要とされる。小型機器等に使用されるフィルム状のプリント配線板（フレキシブルプリント配線板；略称 FPC）の製造過程においても、部品搭載のためのはんだ付け工程において無関係な配線を保護するためのソルダレジストが必要とされる。

【0003】このような基板の保護手段として、従来は

ポリイミドフィルムを所定の型に打ち抜いたものを積層するカバーレイ、または耐熱性材料で構成されたインクを印刷するカバーコートが用いられてきた。このカバーレイ、カバーコートは、はんだ付け後の配線の保護膜も兼ねており、はんだ付け時の耐熱性、絶縁性、基板の組み込み時の折り曲げでクラックが入らない可撓性が必要とされる。更に、電池駆動の機器以外に用いられる FPC に用いるには、難燃性も必要とされる。

【0004】ポリイミドフィルムを打ち抜いて形成されるカバーレイは上記の要求特性を満足しており、現在最も多く使用されているが、型抜きに高価な金型が必要なおうえに、打ち抜いたフィルムを人手によって位置合わせ、張り合せするためさらに高コストになり、また、微細パターン形成が困難であるという問題がある。また、カバーコートは、スクリーン印刷のため乾燥工程が必要とされことから製造コストが高くなり、作業性が悪いという問題がある。

【0005】これらの問題を解決する方法として、基板上に感光性樹脂組成物を液状で塗布またはフィルム状として貼付する方法が提案された。この方法によれば、基板上に被膜を形成した後、写真技術によって露光、現像、加熱すれば微細パターンのカバーコートやカバーレイを容易に形成することができることから、従来種々の感光性樹脂組成物が開発されてきている。

【0006】しかし、従来の感光性樹脂組成物には、FPC 用として要求されるこれら全ての特性を満足するものはなかった。例えば、ノボラック型エポキシビニルエステル樹脂に多塩基酸無水物を付加反応させたプレポリマー、光重合開始剤、希釈剤、エポキシ化合物からなる感光性樹脂組成物が提案された（特公平 1-54390 号公報）が、このものは耐熱性、絶縁性は良好であるものの、可撓性がなく FPC には不適合であった。また、エチレン性不飽和ジカルボン酸無水物およびエチレン性不飽和モノマーとから形成されるコポリマーとアミンとの反応生成物である低分子量コポリマーと、カルボン酸含有高分子量コポリマーとからなるバインダー系に、アクリル化ウレタンモノマー成分、光開始剤およびブロックポリイソシアネート架橋剤を配合した感光性樹脂組成物が提案された（特開平 7-278492 号公報）が、このものは難燃性がなく、用途が限定されてしまうという問題があった。

【0007】感光性樹脂組成物に難燃性を付与する方法としては、従来より臭素化エポキシ樹脂などのハロゲン化合物系難燃剤や、これに三酸化アンチモンなどの難燃助剤を組み合わせる難燃剤系を用いる方法があった。

（特開平 9-325490 号公報、特開平 11-242331 号公報等）。しかし、これらの難燃剤系は、高温環境における信頼性に劣る場合があり、またアンチモン化合物を使用する際には樹脂の廃棄物処理について環境問題を考慮する必要がある。さらに、臭素化エポキシ樹

脂は、充分な難燃効果が得られる量を配合しようとする

と可燃性を損なうという問題があった。

【0008】一方、難燃剤としてリソ酸エステルを使用する方法も提案されている（特開平9-23549号公報、特開平10-306201号公報、特開平11-271967号公報等）が、リソ酸エステルのみでは難燃効果が弱く、UL規格による難燃性の基準を十分に満たすことができない。

【0009】このように、UL規格による基準を満たすほどの高い難燃性と可燃性を共に備え、はんだ耐熱性、耐湿性、高温信頼性等にも優れたレジンフィルムを得るのは容易ではなく、さらなる改良が望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高水準の難燃性と可燃性とを共に備え、且つはんだ耐熱性、耐湿性、高温信頼性にも優れ、さらに良好な透明性をも有するレジンを用いた難燃組成物、特にFPC用のカバーレイ、ソルダーレジスト等として好適に用いることのできるレジンを用いた難燃組成物を提供することを課題とする。また、本発明は、上記レジンを用いた難燃組成物を用いて耐熱保護皮膜を形成するための好適な方法を提供することを課題とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、鋭意検討した結果、特定組成の難燃性付与剤を使用することにより上記課題を解決できることを見いだし、本発明を完成した。すなわち、以下の【1】～【36】に示されるレジンを用いた難燃組成物およびそれからなる硬化物に関する。

【0012】【1】レジンを用いた難燃性樹脂材料と、少なくとも水和金属化合物および臭素化エポキシ化合物を含む難燃性付与剤とを含有することを特徴とするレジンを用いた難燃組成物。

【2】前記レジンを用いた難燃性樹脂材料が、光硬化性樹脂材料である、【1】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

【3】前記光硬化性樹脂材料が、少なくともアクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有する感光性レポリマー（A）、前記感光性レポリマー（A）を除くエチレン性不飽和基を有する化合物（B）、および光重合開始剤（C）からなることを特徴とする【2】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

【4】前記感光性レポリマー（A）が、1分子中にカルボキシ基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を併せ持つことを特徴とする【3】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

【5】前記感光性レポリマー（A）が、カルボキシ基を有するエポキシ（メタ）アクリレート化合物であることを特徴とする【3】または【4】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

用硬化性難燃組成物。

【0013】【6】前記カルボキシ基を有するエポキシ（メタ）アクリレート化合物の固形分酸価が10mg KOH/g以上であることを特徴とする、【5】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

【7】前記感光性レポリマー（A）が、カルボキシ基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物であることを特徴とする、【3】または【4】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

【8】前記カルボキシ基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物の固形分酸価が5～150mg KOH/gであることとを特徴とする、【7】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

【9】前記感光性レポリマー（A）が、酸価が5mg KOH/g以上、60mg KOH/g未満のカルボキシ基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物と、酸価が60mg KOH/g以上、150mg KOH/g以下のカルボキシ基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物とを含むことを特徴とする、【3】または【4】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

【0014】【11】前記レジンを用いた難燃性樹脂材料が、X線硬化性樹脂材料である【1】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

【12】熱硬化性樹脂と熱重合触媒とを含有することを特徴とする【1】～【11】のいずれかに記載のレジンを用いた難燃組成物。

【13】前記レジンを用いた難燃性樹脂材料が、熱硬化性樹脂材料である【1】に記載のレジンを用いた難燃組成物。

【14】有機溶媒が含まれていることを特徴とする【1】～【13】のいずれかに記載のレジンを用いた難燃組成物。

【15】前記水和金属化合物の熱分解時の吸熱量が400J/g以上であることを特徴とする【1】～【14】のいずれかに記載のレジンを用いた難燃組成物。

【0015】【16】前記水和金属化合物が、水酸化アルミニウムおよび/または水酸化マグネシウムである【1】～【15】のいずれかに記載のレジンを用いた難燃組成物。

【17】前記水和金属化合物が、層状結晶構造をなし該結晶層間に水和アニオンを有するハイドロタルサイトもしくはハイドロタルサイト類似化合物である【1】～【15】のいずれかに記載のレジンを用いた難燃組成物。

【19】前記臭素化エポキシ化合物が、エポキシ当量2

00~3,000、臭素含有量40~60質量%のテトラブロムビスフェノールA型エポキシ樹脂であることを特徴とする[1]~[18]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[20] 前記臭素化エポキシ化合物が、臭素含有量30~60質量%の多官能エポキシ(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とする[1]~[18]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[21] 前記臭素化エポキシ化合物が、前記レジスト用硬化性樹脂材料100質量部に対し10~80質量部配合されていることを特徴とする[1]~[20]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[0016] [22] 前記難燃性付与剤が、さらにリン酸エステル化合物を含むことを特徴とする[1]~[21]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[23] 前記リン酸エステル化合物のリン原子が5価のものである[22]に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[24] 前記リン酸エステル化合物が、芳香族基を有するものである[22]または[23]に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[25] 前記リン酸エステル化合物が、レジスト用硬化性樹脂材料100質量部に対し0.5~40質量部配合されていることを特徴とする[21]~[24]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[26] 粘度が500~500,000mPa・s(25℃)であることを特徴とする[1]~[25]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

[0017] [27] [1]~[26]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物が硬化したことを特徴とする硬化物。

[28] [1]~[26]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物と着色剤とを含有することを特徴とするインク。

[29] [1]~[26]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物または[28]に記載のインクを、基板上に10~100μmの厚みで塗布した後、60℃~100℃の温度範囲で5分~30分間乾燥し、5~70μmの厚みとした後、露光および現像後、熱硬化させることを特徴とするレジスト用硬化性難燃組成物の硬化方法。

[30] [1]~[26]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物から形成された感光層を支持体上に有することを特徴とするドライフィルム。

[31] 支持体がポリエステルフィルムであることを特徴とする[30]に記載のドライフィルム。

[0018] [32] [1]~[26]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程を有することを特徴とする感光性ドライフィルムの製造方法。

[33] [1]~[26]のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物からなることを特徴とする絶縁保護被膜。

[34] [33]に記載の絶縁保護被膜を有することを特徴とするプリント配線基板。

[35] [33]に記載の絶縁保護被膜を有することを特徴とするフレキシブルプリント配線基板。

[36] [30]または[31]に記載の感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程と、感光層を露光する露光工程と、露光工程後の現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を有することを特徴とするプリント配線基板の製造方法。

[0019]

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のレジスト用硬化性難燃組成物は、レジスト用硬化性樹脂材料と難燃性付与剤とを含有してなる。

[0020] 1. レジスト用硬化性樹脂材料

本発明で用いられるレジスト用硬化性樹脂材料は、硬化性プレポリマーを主体とする。ここで、硬化性樹脂材料とは、光硬化性樹脂材料、電子線硬化性樹脂材料、X線硬化性樹脂材料、熱硬化性樹脂材料等、レジスト用樹脂材料として使用されているいずれの硬化性材料を使用することもできる。

(i) 光硬化性樹脂材料

光硬化性樹脂材料としては、可視光、紫外線等により硬化しうるものであれば特に制限はないが、好ましくは、アクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有する感光性プレポリマー(A)、前記感光性プレポリマー(A)を除くエチレン性不飽和基を有する化合物(B)、および光重合開始剤(C)からなるものである。

[0021] (1) 感光性プレポリマー(A)

本発明に用いられる感光性プレポリマー(A)は、アクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有するものである。ここでいうアクリル系モノマーは、アクリル酸若しくはメタクリル酸(以下、アクリル酸とメタクリル酸をあわせて「(メタ)アクリル酸」という)またはこれらのアルキルエステル、ヒドロキシアルキルエステル等の誘導体である。かかる感光性プレポリマーとしては、ポリエステルアクリレート、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、シリコーンアクリレート、メラミンアクリレート等が挙げられ、中でもエポキシアクリレートおよびウレタンアクリレートが好ましい。

[0022] 本発明の感光性プレポリマーとしては上記条件を満たすものであれば特に限定されないが、1分子中にカルボキシル基と少なくとも2個のエチレン性不飽和結合を併せ持つものがより好ましい。具体的には、カルボキシル基を有するエポキシ(メタ)アクリレート化合物(EA)、またはカルボキシル基を有するウレタン



お、上記式中、 $n$ としては1～200程度が好ましく、2～30がより好ましい。 $n$ がこのような範囲であると、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜の可撓性がより優れる。

【0033】また、ポリオールおよびポリイソシアナートの少なくとも一方が2種類以上用いられている場合には、繰り返し単位は複数の種類を表すが、その複数の単位の規則性は完全ランダム、ブロック、局在等、目的に応じて適宜選ぶことができる。

【0034】カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物（UA）に用いられるドロキシル基を有する（メタ）アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、前記各（メタ）アクリレートのカプロラクトンまたは酸化アルキレン付加物、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリシジルメタクリレート-アクリル酸付加物、トリメチロールプロパンモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン-酸化アルキレン付加物-ジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0035】これらのヒドロキシル基を有する（メタ）アクリレートは1種または2種以上を組み合わせることができる。また、これらのうちでは、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートが好ましく、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートがより好ましい。2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを使用すると、カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物（A）の合成がより容易である。

【0036】カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物（UA）に用いられるポリオールとしては、ポリマーポリオールおよび/またはジヒドロキシル化合物を使用することができる。ポリマーポリオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル系ジオール、多価アルコールと多塩基酸のエステルから得られるポリエステル系ポリオール、ヘキサメチレンカーボネート、ペンタメチレンカーボネート等に由来の単位を構成単位として含むポリカーボネート系ジオール、ポリカプロラクトンジオール、ポリブチロラクトンジオール等のポリラクトン系ジオールが挙げられる。

【0037】また、カルボキシル基を有するポリマーポリオールを使用する場合は、例えば、上記ポリマーポリオール合成時に（無水）トリメリット酸等の3価以上の

多塩基酸を共存させ、カルボキシル基が残存するように合成した化合物などを使用することができる。

【0038】ポリマーポリオールは、これらの1種または2種以上を組み合わせることができる。また、これらのポリマーポリオールとしては、数平均分子量が200～2000であるものを使用すると、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜の可撓性がより優れるため好ましい。また、これらのポリマーポリオールのうち、ポリカーボネートジオールを使用すると、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜の耐熱性が高く、ブレッシャークッカー耐性に優れるため好ましい。さらに、ポリマーポリオールの構成単位が、単一の構成単位からのみではなく、複数の構成単位からなるものであると、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜の可撓性がさらに優れるためより好ましい。このような複数の構成単位からなるポリマーポリオールとしては、エチレングリコールおよびプロピレングリコールに由来の単位を構成単位として含むポリエーテル系ジオール、ヘキサメチレンカーボネートおよびペンタメチレンカーボネートに由来の単位を構成単位として含むポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

【0039】ジヒドロキシル化合物としては、2つのアルコール性ヒドロキシル基を有する分岐または直鎖状の化合物を使用できるが、特にカルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪酸カルボン酸を使用することが好ましい。このようなジヒドロキシル化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸が挙げられる。カルボキシル基を有するジヒドロキシ脂肪酸カルボン酸を使用することによって、ウレタン（メタ）アクリレート化合物中に容易にカルボキシル基を存在させることができる。ジヒドロキシル化合物は、1種または2種以上を組み合わせることができる。また、ポリマーポリオールとともに使用してもよい。

【0040】また、カルボキシル基を有するポリマーポリオールを併用する場合や、後述するポリイソシアナートとしてカルボキシル基を有するものを使用する場合には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ハイドロキノンなどのカルボキシル基を持たないジヒドロキシル化合物を使用してもよい。

【0041】カルボキシル基を有するウレタン（メタ）アクリレート化合物（UA）に用いられるポリイソシアナートとしては、具体的に2, 4-トルエンジイソシアナート、2, 6-トルエンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、ジフェニルメチレンジイソシアナート、（o, m, またはp）-キシレンジイソシアナート、メチレンビス

レタシ (メタ) アクリレート化合物 (UA) 1.00質量部中、酸価が5m g KOH/g以上、60m g KOH/g未満、酸価が60m g KOH/g以上、150m g KOH/g以下=60~90:40~100の質量比 (あわせて100とする) であることがより好ましい。

【0047】カルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物は、(1) エポキシル基を有する (メタ) アクリレートと、ポリオールと、ポリイソシアナートを一括混合して反応させる方法、(2) ポリオールとポリイソシアナートを反応させて、1分子あたり1個以上のイソシアナート基を含有するウレタンイソシアナートを製造した後、このウレタンイソシアナートとポリオールとエポキシル基を有する (メタ) アクリレートを反応させる方法、(3) エポキシル基を有する (メタ) アクリレートとポリイソシアナートを反応させて、1分子あたり1個以上のイソシアナート基を含有するウレタンイソシアナートを製造した後、このウレタンイソシアナートとポリオールとを反応させる方法などによって製造することができる。

【0048】(2) エチレン性不飽和基を有する化合物 (B)

レジスト用硬化性難燃組成物中の光硬化成分に含まれるエチレン性不飽和基を有する化合物は、感光性アクリル化合物 (A) 以外のものであり、レジスト用硬化性難燃組成物の粘度を調整したり、レジスト用硬化性難燃組成物を硬化物としたときの耐熱性、可溶性などの物性を調整する目的で使用されるものである。好ましくは (メタ) アクリル酸エステルを使用する。

【0049】具体的には、メチル (メタ) アクリレ-

ト、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート等のアルキル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンチル (メタ) アクリレート、ジシクロペンチルオキシエチル (メタ) アクリレート等の脂環式 (メタ) アクリレート；

【0050】ベンジル (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート、フェニルカルビトール (メタ) アクリレート、ノニルフェニル (メタ) アクリレート、ノニルフェニルカルビトール (メタ) アクリレート、ニルフェノキシ (メタ) アクリレート等の芳香族 (メタ) アクリレート；2-エポキシエチル (メタ) アクリレート、エポキシプロピル (メタ) アクリレート、

(シクロヘキシルイソシアナート)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキサメチレンジイソシアナート、シクロヘキサメチレンジイソシアナートおよび1,5-ナフタレンジイソシアナート等のジイソシアナートが挙げられ、これらのポリイソシアナートは1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。また、カルボキシル基を有するポリイソシアナートを使用することもできる。

【0042】本発明で用いられるカルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物 (UA) の分子量は特に限定されないが、好ましくは数平均分子量が1000~40000、より好ましくは8000~30000である。ここで、数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の値である。また、前記ウレタン (メタ) アクリレートの酸価は、5~150m g KOH/gが好ましく、さらに好ましくは30~120m g KOH/gである。

【0043】カルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物の数平均分子量が1000未満であり、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜の伸度と強度を損なうことがあり、4000を超えると硬くなり可溶性を低下させるおそれがある。また、酸価が5m g KOH/g未満ではレジスト用硬化性難燃組成物のアルカリ溶解性が悪くなる場合があり、150m g KOH/gを超えると硬化膜の耐アルカリ性・電気特性等を悪くする場合がある。

【0044】カルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物の酸価は5~150m g KOHであれば、好ましいが、その範囲でも酸価を高くすれば現像性は改善されるものの、可溶性が低下する傾向があり、酸価を低くすれば、可溶性は高くなるもの、現像性が低下し現像残りが生じやすくなる傾向がある。その場合、少なくとも2種類の酸価が異なるカルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物を組み合わせて使用することで、優れた可溶性を有しかつ良好な現像性を有するレジスト用硬化性難燃組成物を容易に得ることができる場合がある。

【0045】とりわけ、酸価が5m g KOH/g以上、60m g KOH/g未満のカルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物と、酸価が60m g KOH/g以上、150m g KOH/g以下のカルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物をそれぞれ少なくとも1種以上選んで組み合わせることが好ましい。

【0046】また、酸価の異なるカルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレート化合物を組み合わせて使用する場合は、酸価が5m g KOH/g以上、60m g KOH/g未満のものに過剰であることが好ましく、より具体的には、カルボキシル基を有するウレタン (メタ) アクリレートと、2-エポキシエチル (メタ) アクリレート、エポキシプロピル (メタ) アクリレート、



ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ブタンジオールモノ (メタ) アクリレート、グリセロール (メタ) アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、またはグリセロールジ (メタ) アクリレート等のヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート；

【0051】2-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、2-tert-ブチルアミノエチル (メタ) アクリレート等のアミノ基を有する (メタ) アクリレート；メタクリロキシエチルフォスフェート、ビス・メタクリロキシエチルフォスフェート、メタクリロオキシエチルフェニールアシッドホスフェート (フェニールP) 等のリン原子を有するメタクリレート；エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレンジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ビス・グリシジル (メタ) アクリレート等のジアクリレート；

【0052】トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート等のポリアクリレート；ビスフェノールSのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド4モル変性ジアクリレート、脂肪酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド3モル変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンのプロピレンオキシド6モル変性トリアクリレート等の変性ポリオールポリアクリレート；

【0053】ビス (アクリロイルオキシエチル) モノヒドロキシエチルイソシアヌレート、トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート、ε-カプロラクトン変性トリス (アクリロイルオキシエチル) イソシアヌレート等のイソシアヌル酸骨格を有するポリアクリレート；α, ω-ジアクリロイル (ビスエチレングリコール) -フタレート、α, ω-テトラアクリロイル (ビストリメチロールプロパン) -テトラヒドロフタレート等のポリエステルアクリレート；グリシジル (メタ) アクリレート；アリル (メタ) アクリレート；ω-ヒドロキシヘキサノイルオキシエチル (メタ) アクリレート；ポリカプロラクトン (メタ) アクリレート；(メタ) アクリロイルオキシエチルフタレート；(メタ) アクリロ

イルオキシエチルサクシネート；2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート；フェノキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0054】また、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニル化合物、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等もエチレン性不飽和基を有する化合物として好適に用いることができる。

【0055】これらのうち好ましいものとしては、ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレート、グリシジル (メタ) アクリレートおよびウレタンアクリレートであり、ヒドロキシル基を有する (メタ) アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ウレタンアクリレートが挙げられる。また、耐熱性が高くなることから、エチレン性不飽和基を3個以上有するものが好ましい。

【0056】感光性プレポリマー (A) とエチレン性不飽和基を有する化合物 (B) との配合比は、質量比で

(A) : (B) = 95 : 5 ~ 50 : 50、好ましくは90 : 10 ~ 60 : 40、さらに好ましくは85 : 15 ~ 70 : 30である (あわせて100とする)。(A)成分の配合量が95質量%を超えると、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜のはんだ耐熱性が低下することがあり、(A)成分の配合量が50質量%未満になるとレジスト用硬化性難燃組成物のアルカリ可溶性が低下する傾向にある。

【0057】(3) 光重合開始剤 (C)

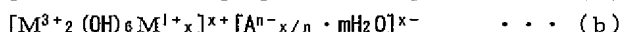
本発明に用いられる光重合開始剤 (C) としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1等のアセトフェノン類、チオキサントフェン、2-クロルチオキサントフェン、2-メチルチオキサントフェン、2, 4-ジメチルチオキサントフェン等のチオキサントフェン類、エチルアントラキノン、ブチルアントラキノン等のアルキルアントラキノン類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等のアシルホスフィンオキシド類などを挙げることができる。これらは単独、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。さらに必要に応じて光増感剤を併用することができる。

【0058】これらの光重合開始剤のうちベンゾフェノ



\*【0067】ハイドロタルサイト (Hydrotalcite) は元々天然鉱物  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4 \sim 5H_2O$  に与えられた名称であるが、その後これと同じ結晶構造をもつ鉱物が多数発見され、合成もされた。それは次の一般式 (a) および (b) で表わされる。

\*



サイズは特に限定されないが、平均粒子径が  $40\text{ }\mu\text{m}$  以下が好ましく、 $2\text{ }\mu\text{m}$  以下がさらに好適である。平均粒子径が  $40\text{ }\mu\text{m}$  を超えると、レジスト硬化膜の透明性が悪化し光透過性が低下したり、塗工膜表面の外観、平滑性が損なわれる場合がある。ハイドロタルサイト系化合物を用いる場合は、その結晶粒子のサイズは、平均粒子径が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下が好ましく、 $5\text{ }\mu\text{m}$  以下が更に好適である。平均粒子径が、 $10\text{ }\mu\text{m}$  を超えると硬化膜の光透過性を低下させると共に硬化過程において塗工膜の収縮異方性によりソリが発生しやすくなる場合がある。

【0073】本発明で用いられる水和金属化合物（D1）は、極性を有する表面処理剤により表面処理がなされているものが、透明性向上等の観点から特に好ましい。かかる極性を有する表面処理剤の例としては、エポキシシラン、アミノシラン、ビニルシラン、メルカプトシラン等のシランカップリング剤やチタネートカップリング剤が挙げられる。

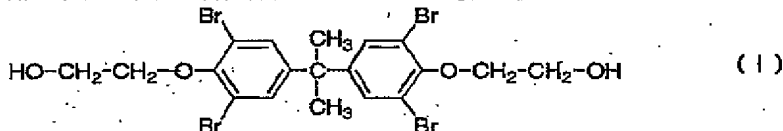
【0074】＜臭素化エポキシ化合物（D2）＞臭素化エポキシ化合物（D2）としては下記式（I）～（II）で表される化合物などが挙げられる。ここで、式（I）～（II）中、Yは水素原子あるいは式（IV）で表される基、Zは式（IV）で表される基である。pは0または1以上、好ましくは1～20の整数であり、qは0または1以上、好ましくは1～10の整数である。

【0075】

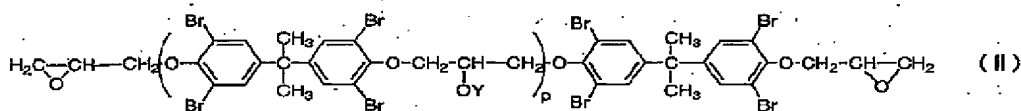
【化1】

【0071】上記のハイドロタルサイト類化合物の具体例としては、ステヒタイト、パイロオーライト、リーベサイト、タコヴアイト、オネサイト、アイオワイト等が挙げられる。

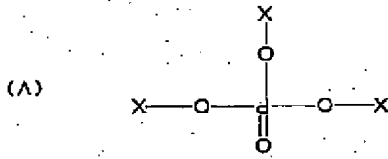
【００７２】本発明で用いられる水和金属化合物の粒子



【化2】



【化3】

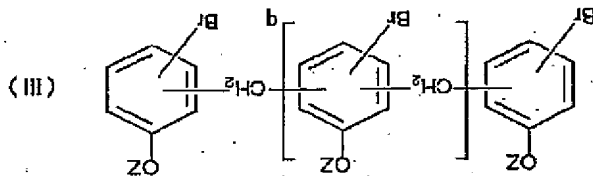


(V)

【化5】

【0083】

る。  
も異なっているように、1個以上の芳香族基を意味す  
を含有するものが挙げられる(式(V)中、Xは同一で  
エニルホスフェート、および下式(V)で表される骨格  
(ジフェニル)ホスフェート、2-エチルヘキシルジ  
ホスフェート、トリフェニルホスフェート、レゾルビノールビス  
【0082】そのようなリン酸エステル化合物として  
とが、難燃性および半田耐熱性の観点から好ましい。  
いが、そのうち芳香族炭化水素基を有するものであるこ  
炭化水素基、脂環族炭化水素基等のいずれであってもよ  
を形成する有機基としては、脂肪族炭化水素基、芳香族  
【0081】これらのリン酸エステル化合物のエスナル  
から好ましく使用される。  
原子を有するリン酸エステル化合物が保存安定性の観点  
ト(Phosphinate)化合物がある。そのうち5価のリン  
物、ホスホネート(Phosphonate)化合物、ホスフィネー  
有するものとしては、ホスフェート(Phosphate)化合  
(Phosphinite)化合物がある。一方5価のリン原子を  
ホスフィナイト(Phosphonite)化合物、ホスフィナイト  
価のものとしては、ホスフィナイト(Phosphite)化合物、  
リン原子が3個のものまたは5個のものが使用される。3  
(Rは有機基)の結合を有する化合物を言い、通常はリン  
スナル化合物(D3)とは、化学構造で「P-O-R」  
【0080】本発明で必要に応じて用いられるリン酸エ  
なる。  
難燃性と可燃性の両方を高水準で実現することが可能と  
D2、D3の3成分からなる難燃複合系にすること、  
を高めることができるので好ましい。すなわち、D1、  
を併用することにより、難燃性を損なうことなく可燃性  
特に、可燃性が不十分の場合に、リン酸エステル化合物  
リン酸エステル化合物(D3)を含めることができる。  
1)と臭素化エポキシ化合物(D2)に加えて、さらに  
では、難燃性付与剤として、上記水和金属化合物(D  
【0079】<リン酸エステル化合物(D3)>本発明  
もできる。



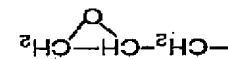
(III)

(12)

特開2003-84429

22

【0076】また、上記臭素化エポキシ化合物と不飽和  
基含有モノカルボン酸との反応生成物に飽和若しくは不  
飽和基含有多塩基酸無水物を反応させて得られる酸変性  
臭素化エポキシ樹脂を用いることもできる。不飽和基含  
有モノカルボン酸としては、例えば、アクリル酸、アク  
リル酸の二量体、メタクリル酸、β-アルブリン酸、ア  
ル酸、β-スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、  
α-シブ/桂皮酸等が挙げられる。飽和若しくは不飽和  
基含有多塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク  
酸、無水マレイン酸、フタル酸、無水フタル酸、無水  
フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテ  
トラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、  
メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ  
無水フタル酸、無水イタコン酸等が挙げられる。  
【0077】上記のうち、特に好ましい臭素化エポキシ  
化合物は、エポキシ当量200~3,000、臭素含有  
量40~60質量%のフトラロムビスフェノールA型  
エポキシ樹脂である。エポキシ当量が200未満では十  
分な可燃性が得られず、エポキシ当量が3,000を超  
えると現像性が低下する可能性があると共に、入手が困  
難になる場合がある。また、臭素含有量が50質量%未  
端では十分な難燃性が得られず、60質量%を超えるも  
の入手が困難である場合がある。  
【0078】また、本発明の臭素化エポキシ化合物(D  
2)としては、上記臭素化エポキシ化合物と不飽和基含  
有モノカルボン酸とを反応させて得られた臭素化エポキ  
シ(メタ)アクリレート化合物を用いることもできる。  
前記臭素化エポキシ(メタ)アクリレート化合物として  
は、例えば、フトラロムビスフェノールA型エポキシ  
(メタ)アクリレート、フトラロムビスフェノールF  
型エポキシ(メタ)アクリレート、フトラロムビス  
フェノールS型エポキシ(メタ)アクリレート等が可燃性  
に優れることから好ましい。この臭素化エポキシ(メ  
タ)アクリレート化合物の臭素含有量は30~60質量  
%であることが好ましい。臭素含有量が30質量%未満  
では十分な難燃性が得られず、60質量%を超えるもの  
は入手が困難である場合がある。さらに、上記臭素化エ  
ポキシ(メタ)アクリレート化合物に飽和若しくは不飽  
和基含有多塩基酸無水物を反応させて得られる酸変性臭  
素化エポキシ(メタ)アクリレート化合物を用いること  
【0079】<リン酸エステル化合物(D3)>本発明



(IV)

【化4】

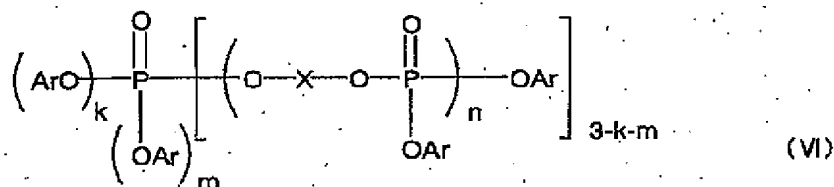
21

【0084】それらのうち好ましいのは上式(V)で表される骨格を含有するものであり、さらに具体的には下式(VI)～(VII)で示される化合物が挙げられ \*

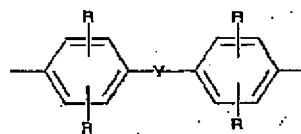
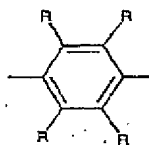
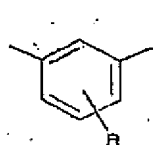
＊る。

【0085】

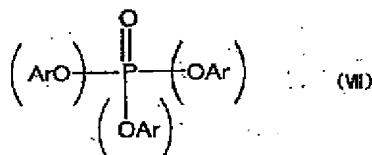
【化6】



ここで X:



【化7】



(上記式(VI)において、Rは同一または相異なる水素原子または炭素数1～5のアルキル基をあらわす。Yは直接結合、アルキレン基、フェニレン基、-S-、-SO<sub>2</sub>-,または-CO-を表す。Arは同一または相異なる芳香族基または有機基で置換された芳香族基を意味する。k、mはそれぞれ0以上2以下の整数であり、k+mは0以上2以下の整数である。nは0以上の整数である。)

【0086】前記リン酸エステル化合物(D3)の分子量としては、300以上、さらに350以上、またさらに500以上のものを、リン酸エステル中に50質量%以上もつものであることが、耐湿性、半田耐熱性の観点から好ましい。また本発明の組成物では、組成物中に3価のリン原子を有するリン酸エステルを配合して、組成物中での酸化によって5価のリン原子を有するリン酸エステルとしたものでも同様の効果が得られる。

【0087】＜難燃付与剤の配合割合＞本発明で用いられる難燃性付与剤における上記D1、D2、および必要に応じて用いられるD3の割合は特に制限はないが、レジスト用硬化性樹脂材料(光硬化性樹脂材料の場合は上記(A)、(B)、および(C)成分の合計)100質量部に対し、好ましくはD1;10～100質量部、D2;10～80質量部、D3;使用するとすれば0.5～40質量部、さらに好ましくはD1;20～80質量部、D2;20～60質量部、D3;使用するとすれば

20

30

40

50

1～30質量部、特に好ましくはD1;30～60質量部、D2;30～50質量部、D3;使用するとすれば5～20質量部、使用するのが望ましい。

【0088】また、上記使用割合に基づいて難燃性付与剤およびレジスト用硬化性難燃組成物全量に対するD1～D3の使用割合の目安を示すと、次の通りである。水和金属化合物(D1)の割合は特に制限されないが、該難燃性付与剤(D)が水和金属化合物(D1)と臭素化エポキシ化合物(D2)とからなるときは、難燃性付与剤全量に対し11～91質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは25～80質量%、特に好ましくは38～67質量%である。また、本発明のレジスト用硬化性難燃組成物全量に対する水和金属化合物(D1)の割合についても特に制限はないが、5～48質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは11～40質量%、特に好ましくは16～32質量%である。

【0089】なお、前記難燃性付与剤が水和金属化合物(D1)と臭素化エポキシ(D2)とリン酸エステル(D3)とからなるときは、水和金属化合物(D1)の割合は、難燃性付与剤全量に対し7～90質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは18～79質量%、特に好ましくは30～63質量%である。また、本発明のレジスト用硬化性難燃組成物全量に対しては、4～47質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは9～40質量%、特に好ましくは15～31質量%である。

【0090】水和金属化合物の配合割合が少なすぎると、難燃性が不足し、結果として臭素化エポキシ化合物および/またはリン酸エステル化合物の割合を増やさねばならず酸価の低下、現像性の低下を招く。一方、多すぎると硬化膜が不透明になりやすく、また柔軟性が低下して可撓性が劣り、またソリの発生する場合がある。

【0091】臭素化エポキシ化合物(D2)の割合は特

上述した熱硬化性樹脂材料に使用されるものと同様の樹脂材料から選択することができる。これらの熱硬化性樹脂は、1種または2種以上を組み合わせて用いることができる。これらのうち好ましいものはエポキシ樹脂である。エポキシ樹脂の具体例についても、上述した熱硬化性樹脂材料に使用されるものとして挙げたもののなかから選択することができる。

【0096】また、本発明のレジスト用硬化性有機燐組成物は、エポキシ樹脂からなる相を含む不均一系となっていることが好ましい。具体的には、硬化前のレジスト用

硬化性燐燃組成物中に、固型状または半固型状のエポキシ樹脂が認められる状態などであり、エポキシ樹脂がレジスト用硬化性燐燃組成物中に、不均一に混合している状態である。また、その粒径はスクリュー印刷に支障をきたさない程度が好ましい。例えば、硬化前のレジスト用硬化性燐燃組成物の全体が均一に透明ではなく、少なくとも一部が不透明であることなども含まれる。このように、硬化前のレジスト用硬化性燐燃組成物が、エポキシ樹脂からなる相を含む不均一系であると、レジスト用硬化性燐燃組成物のポットライフが長くなるため好ましい。

【0097】このような目的で使用するエポキシ樹脂の好ましいものとしては、エスフェールS型エポキシ樹脂、ジグリシジルタレート樹脂、ヘキサグリックエポキシ樹脂、エキシノール型エポキシ樹脂、エフェル型エポキシ樹脂およびブトラリジリキシルノエルタン樹脂であり、さらにはこれらのエポキシ樹脂からなる柜がレジスト用硬化性難燃組成物に含まれていて、硬化前のレジスト用硬化性難燃組成物が不均一系となつていることが好ましい。このように、硬化前のレジスト用硬化性難燃組成物が不均一系となるエポキシ樹脂として、明確な融点を持った結晶であり不均一系を形成しやすく、さらに、硬化物の耐熱性が高いものが得られるという点で、エフェル型エポキシ樹脂がより好ましい。

【0068】本発明のレジスト用硬化性難燃組成物において熱硬化性樹脂を使用する場合、その配合量は、光硬化性樹脂材料を使用する場合、光硬化成分（上記

(A) と (B) の合計 100 質量部に対して 10 ~ 150 質量部が好ましく、より好ましくは 10 ~ 50 質量部である。

【0099】熱硬化性樹脂の配合量が10質量部未満では、レジスト用硬化性難燃組成物からなる硬化膜のはんだ耐熱性が不十分となる場合がある。一方、150質量部を超えると、硬化膜の収縮量が多くなり、硬化膜をPC基板の絶縁保護膜に用いると、その変形（カール）が増大する傾向がある。

【0100】＜熱重合性＞本発明において、光硬化性樹脂材料（あるいは電子線硬化性樹脂材料または光硬化性樹脂材料）を用いる場合に熱硬化性樹脂を併用する

に制限されないが、該難燃性付与剤が水和金属化合物

【0092】なお、前記難燃性付与剤が水和金属化合物(D1)と臭素化エポキシ化合物(D2)とからなるときは、難燃性付与剤全量に対し9〜89質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは20〜75質量%、特に好ましくは33〜63質量%である。また、本発明のジメチル硬化性難燃組成物全量に対する臭素化エポキシ化合物(D2)の割合についても特に制限はないが、5〜42質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは10〜33質量%、特に好ましくは15〜28質量%である。

(D1) と臭素化エポキシ (D2) とリソ酸エステル (D3) とからなるときは、臭素化エポキシ化合物 (D2) の割合は、難燃性付与剤全量に対し 6 ~ 8 質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは 15 ~ 74 質量%、特に好ましくは 27 ~ 59 質量%である。また、本発明のレジスト用硬化性難燃組成物全量に対しては、4 ~ 42 質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは 9 ~ 33 質量%、特に好ましくは 14 ~ 27 質量%である。臭素化エポキシ化合物の配合割合が少なすぎると、難燃効果が不十分な場合があり、多すぎると可撓性、現像性が低下する場合がある。

【0093】リノ酸エステル化合物（D3）を使用する場合、その割合は特に制限されないが、難燃性付与剤全量に対し0.2～6.7質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは0.7～4.3質量%、特に好ましくは4～2.5質量%である。また、本発明のレジスト用硬化性難燃組成物全量に対するリノ酸エステル化合物の割合についても特に制限はないが、0.1～2.5質量%とするのが好ましく、さらに好ましくは0.4～1.8質量%、特に好ましくは2～1.2質量%である。リノ酸エステル化合物（D3）の配合割合が少なすぎると、可撓性が十分な場合があり、多すぎるとフリーフラットにより竣工膜外觀を損なう場合がある。

【0094】本発明のレジスト用硬化性懸染組成物における上記難燃性付与剤全体としての配合割合は、17～69質量%が好ましく、さらに好ましくは29～63質量%、特に好ましくは39～57質量%である。難燃性付与剤の配合割合が少なすぎると難燃性が劣り、多すぎると透明性、可撓性、強度（耐折り曲げ性）、現像性の低下等を招く場合がある。

【0095】111. その他の成分

<熱硬化性樹脂>本発明においては、レジスト用硬化性樹脂材料が光硬化性樹脂材料、電子線硬化性樹脂材料、またはX線硬化性樹脂材料の場合には、必要に応じて熱硬化性樹脂を熱硬化成分としてレジスト用硬化性難燃組成物に含有させることができる。かかる熱硬化性樹脂としてはそれぞれ自身が熱によって硬化するものや、例えば感光性ノボリマーのカルボキシル基等と熱により反応するものでもよい。かかる熱硬化性樹脂としては、

ときは、必要に応じて熱硬化性樹脂を熱硬化させる作用を示す熱重合触媒を用いることができる。具体的には、アミン類、該アミン類の塩化物等のアミン塩類や第四級アンモニウム塩類、環状脂肪族酸無水物、脂肪族酸無水物、芳香族酸無水物等の酸無水物類、ポリアミド類、イミダゾール類、トリアジン化合物等の窒素含有複素環化合物類、有機金属化合物等を使用することができる。これらは1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0101】アミン類としては、脂肪族および芳香族の第一、第二、第三アミンが挙げられる。脂肪族アミンの例としてはポリメチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントリアミン、テトラエチレンペンタミン、トリエチレンテトラミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メンセンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、ビス（ヘキサメチレン）トリアミン、1, 3, 6-トリシアミノメチルヘキサン、トリブチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2, 2, 2]オクタン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7-エン等が挙げられる。芳香族アミンの例としてはメタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等が挙げられる。

【0102】酸無水物類としては、無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）等の芳香族酸無水物、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ポリアジピン酸無水物、クロレンド酸無水物、テトラブロム無水フタル酸等が挙げられる。

【0103】ポリアミド類としては、ダイマー酸にジエチレントリアミンやトリエチレンテトラアミン等のポリアミンを縮合反応させて得られる第一および第二アミノ基を有するポリアミノアミドが挙げられる。

【0104】イミダゾール類としては、具体的には、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアヌレート等が挙げられる。

【0105】トリアジン化合物は、窒素原子3個を含む6員環を有する化合物であって、例えばメラミン化合物、シアヌル酸化合物およびシアヌル酸メラミン化合物等が挙げられる。具体的には、メラミン化合物としてメラミン、N-エチレンメラミン、N, N', N'-トリフェニルメラミン等が挙げられる。シアヌル酸化合物としては、シアヌル酸、イソシアヌル酸、トリメチルシアヌレート、トリスメチルイソシアヌレート、トリエチ

ルシアヌレート、トリスエチルイソシアヌレート、トリ（n-プロピル）シアヌレート、トリス（n-プロピル）イソシアヌレート、ジエチルシアヌレート、N, N'-ジエチルイソシアヌレート、メチルシアヌレート、メチルイソシアヌレート等が挙げられる。シアヌル酸メラミン化合物は、メラミン化合物とシアヌル酸化合物との等モル反応物が挙げられる。

【0106】有機金属化合物としては、有機酸金属塩、1, 3-ジケトン金属錯塩、金属アルコキシド等が挙げられる。具体的には、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、2-エチルヘキサノ酸亜鉛等の有機酸金属塩、ニッケルアセチルアセトナート、亜鉛アセチルアセトナート等の1, 3-ジケトン金属錯塩、チタンテトラブトキシド、ジルコニウムテトラブトキシド、アルミニウムブトキシド等の金属アルコキシドが挙げられる。

【0107】熱重合触媒の使用量は、熱硬化性樹脂100質量部に対して0.5~20質量部、好ましくは1~10質量部である。熱重合触媒の使用量が0.5質量部より少ないと硬化反応が十分に進まず、耐熱性が低下する。また、長時間、高温での硬化が必要となるため、作業効率低下の原因となることがある。20質量部以上になると、レジスト用硬化性難燃組成物中のカルボキシル基と反応し、ゲル化が起こりやすくなり、保存安定性の低下などの問題を生じることがある。

【0108】＜その他＞また、レジスト用硬化性難燃組成物には、粘度調節などのために必要に応じて有機溶媒を添加して使用してもよい。このようにして粘度を調節することによって、ローラーコート、スピンコート、スクリーンコート、カーテンコートなどで対象物上に塗布したり、印刷したりしやすくなる。

【0109】有機溶媒としては、エチルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；アセト酢酸エチル、γ-ブチロラクトン、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；ブタノール、ベンジルアルコール等のアルコール系溶媒；カルビトールアセテート、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系、カルビトール系およびそれらのエステル、エーテル誘導体の溶媒；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド；フェノール、クレゾール等のフェノール系溶媒；ニトロ化合物系溶媒；トルエン、キシレン、ヘキサメチルベンゼン、クメン芳香族系溶媒；テトラリン、デカリン、ジベンテン等の炭化水素からなる芳香族系および脂環族系等の溶媒等が挙げられる。1種または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0110】有機溶媒の使用量は、レジスト用硬化性難燃組成物の粘度が500~500,000mPa・s【B型粘度計(Brookfield Viscometer)にて25℃で測

【0115】消泡剤は、印刷、塗工時および硬化時に生じる泡を消すために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。

【0116】レベリング剤は、印刷、塗工時に生じる皮膜表面の凹凸を失くすために用いられ、具体的には、アクリル系、シリコン系等の界面活性剤が挙げられる。密着性付与剤としては、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シラネカッブリンゲル等が挙げられる。

【0117】また、他の添加剤として、例えば保存安定

性のために紫外線防止剤、可塑剤などを、本発明の主旨を損ねない範囲で添加することができる。

【0118】IV、レジスト用硬化性難燃組成物の製造

方法本発明のレジスト用硬化性難燃組成物は、上記の各成分を通常の方法で混合することによって製造することができる。混合の方法には特に制限はなく、一部の成分を混合してから残りの成分を混合してもよく、または、すべての成分を一括で混合してもよい。

【0119】具体的には、上記した各成分を混合した

後、溶解混練することが好ましく、たとえばベーパー

ミキサー、ニーダー、ローラー、車軸もしくは二軸の押出

機およびユニターなどの公知の混練方法を用いて溶解

混練することにより製造される。溶解温度としては60

〜130℃の範囲が好ましい。なお、溶媒等で希釈さ

れ、室温での粘度がイソク状にまで下げられたレジスト

用硬化性難燃組成物の場合には三本ローラーやビーズミル

等の公知の混練方法により製造することもできる。

【0120】V、レジスト用硬化性難燃組成物の硬化物

および用途本発明のレジスト用硬化性難燃組成物は、基

板上などに適当な厚みで塗布し、熱処理して乾燥し、そ

の後、露光、現像、熱硬化して硬化させることにより、

硬化物とすることができる。

【0121】本発明のレジスト用硬化性難燃組成物は、

様々な用途に使用できるが、特に、光感度、現像性に優

れ、かつ、硬化させて薄膜とした場合の基板との密着

性、絶縁性、耐熱性、そり変形性、可撓性、外観にもに

優れるため、フリップ配線基板の絶縁保護被膜としての

使用に適している。

【0122】絶縁保護被膜を形成する場合には、レジス

ト用硬化性難燃組成物やイソクを導電体によって回路が

形成された基板上に10μm〜100μmの厚みで塗布

した後、60℃〜100℃の温度範囲で、5〜30分間

程度で熱処理して乾燥し、5〜70μmの厚みとした

露光し、未露光部分を現像液で除去して現像し、100

℃〜180℃の温度範囲で、10〜40分間程度熱硬化

して硬化させる方法が挙げられる。このレジスト用硬化

性難燃組成物は、難燃性のみならず、硬化物とした場合

の可撓性にとりわけ優れ、柔軟性に優れるため、FPC

基板の絶縁保護被膜に用いるのに特に適していて、カー

【0111】また、このようなレジスト用硬化性難燃組

成物にさらに着色剤を加えて、イソクとして使用するこ

ともできる。着色剤としては、フタロシアニン・アル

一、フタロシアニン・グリーン、アイオジン・グリーン

ン、ジスアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化

チタン、カーボンプラック、ナフタレニラック等が挙

げられる。イソクとして使用する場合も、その粘度は5

00〜500、000mPa・s [B型粘度計(Brookfi

eld Viscometer)にて25℃で測定]であることが好ま

しい。

【0112】本発明のレジスト用硬化性難燃組成物に

は、流動性の調整のため、さらに流動調整剤を添加する

ことができる。流動調整剤は、例えば、レジスト用硬

化性難燃組成物をローラーコート、スピンコート、スク

リーンコート、カーテンコートなどで対象物に塗布する

場合などに、レジスト用硬化性難燃組成物の流動性を適

宜調節でき好ましい。流動調整剤としては、例えば、無

機および有機充填剤、ワックス、界面活性剤等が挙げら

れる。

【0113】無機充填剤の具体例としては、タルク、硫

酸バリウム、チタン酸バリウム、シリカ、アルミナ、ク

レー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、水酸化アル

ミニウム、珪酸塩化合物等が挙げられる。有機充填剤の

具体例としては、シリコン樹脂、シリコンゴム、非素樹

脂等が挙げられる。ワックスの具体例としては、ポリア

ミトワックス、酸化ポリエチレンワックス等が挙げられ

る。界面活性剤の具体例としては、シリコンオイル、高

級脂肪酸エステル、アミト等が挙げられる。これらの流

動性調整剤は、1種または2種以上を組み合わせて用い

ることができる。また、これらのうちでは、無機充填剤

を使用すると、レジスト用硬化性難燃組成物の流動性だ

けではなく、密着性、硬度などの特性も改良できるため

好ましい。

【0114】また、レジスト用硬化性難燃組成物には必

要に応じて、熱重合禁止剤、増粘剤、消泡剤、レベリ

ング剤、密着性付与剤等の添加剤を添加することができ

る。熱重合禁止剤としては、ハイドロキノン、ハイドロ

キノシモノチラルエーテル、*tert*-ブチルカルコー

ル、ヒドロキノン、フェノチアジン等が挙げられる。増

粘剤としては、アスベスト、オルベシ、ベンツン、モノ

セリコナイト等が挙げられる。



ルが少なく、取扱い性にも優れた FPC 基板とすることができ。また、例えば、多層プリント配線基板の層間の絶縁樹脂層として使用してもよい。

【0123】露光に用いられる活性光は、公知の活性光源、例えば、カーボンアーク、水銀蒸気アーク、キセノンアーク等から発生する活性光が用いられる。感光層に含まれる光重合開始剤 (C) の感受性は、通常、紫外線領域において最大であるので、その場合は活性光源は紫外線を有効に放射するものが好ましい。もちろん、光重合開始剤 (C) が可視光線に感受するもの、例えば、9, 10-フェナンスレンキノン等である場合には、活性光としては可視光が用いられ、その光源としては前記活性光源以外に写真用フラッド電球、太陽ランプなども用いられる。

【0124】現像液には、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液を使用することができる。

【0125】本発明のレジスト用硬化性難燃組成物は、感光性ドライフィルムの感光層に使用することもできる。感光性ドライフィルムは、重合体フィルムなどからなる支持体上に、レジスト用硬化性難燃組成物からなる感光層を有するものである。感光層の厚みは 10~70  $\mu\text{m}$  が好ましい。支持体に使用される重合体フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、脂肪族ポリエステル等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン、低密度ポリエチレン等のポリオレフィン樹脂からなるフィルム等を例示でき、これらのうち、ポリエステルおよび低密度ポリエチレンからなるフィルムが好ましい。また、これらの重合体フィルムは、後に感光層から除去する必要があるため、感光層から容易に除去可能であることが好ましい。これらの重合体フィルムの厚さは、通常 5~100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 10~30  $\mu\text{m}$  である。

【0126】感光性ドライフィルムは、レジスト用硬化性難燃組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程により製造できる。また、形成された感光層上に、カバーフィルムを設けることにより、支持体、感光層、カバーフィルムが順次積層され、感光層の両面にフィルムを有する感光性ドライフィルムを製造することもできる。カバーフィルムは感光性ドライフィルムの使用時には剥がされるが、使用時までの間に感光層上にカバーフィルムが設けられることにより、感光層を保護でき、ポットライフに優れた感光性ドライフィルムとなる。カバーフィルムとしては、上述した支持体に使用される重合体フィルムと同様のものを使用でき、カバーフィルムと支持体とは、同じ材料であっても異なる材料であってもよく、また、厚みも同じであっても異なってもよい。

【0127】感光性ドライフィルムを使用して、プリント配線基板に絶縁保護被膜を形成するためには、まず、

感光性ドライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程を行う。ここで、カバーフィルムが設けられている感光性ドライフィルムを使用する場合には、カバーフィルムを剥がして感光層を露出させてから基板に接触させる。そして、感光層と基板とを加圧ローラなどで 40~120℃程度で熱圧着して、基板上に感光層を積層する。

【0128】そして、感光層を所望の露光パターンが施されたネガマスクを介して露光する露光工程と、感光層から支持体を剥離する工程と、現像液で未露光部分を除去し現像する現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を行うことによって、基板の表面に絶縁保護被膜が設けられたプリント配線基板を製造できる。また、このような感光性ドライフィルムを使用して、多層プリント配線基板の層間に絶縁樹脂層を形成してもよい。なお、露光に用いられる活性光および現像液には、上述したものを同様に使用できる。

【0129】このようなレジスト用硬化性難燃組成物を使用すると、難燃剤を含み優れた難燃性を有するにもかかわらず、外観が美しく高い可撓性が保たれ、また光感度や現像性に優れ、さらに耐熱性、電気絶縁性、配線基板に対する密着性などの性能をも満足する硬化膜を形成することができる。そして、この硬化膜は、特に、透明性、難燃性、可撓性、電気絶縁性、外観に優れる。よって、FPC 基板のような薄い配線基板に使用した場合でも、カールが生じず、電気的性能や取り扱い性にも優れた可撓性の良好な絶縁保護被膜を形成することができる。

【0130】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0131】〔製造例 1~3〕以下の製造例 1~3 において、カルボキシル基を有する感光性プレポリマー

(A) を合成した。

【0132】〔製造例 1〕<EA-1>

ガス導入管、攪拌装置、冷却管および温度計を備えたフラスコに、旭チバ (株) 製のビスフェノール A 型エポキシ化合物 (商品名 “アラルダイト #2600”) 291 g、ビスフェノール A : 129 g および触媒としてのトリエチルアミン 0.20 g とを仕込み、150~160℃で 1 時間反応させ、軟化点 97℃、エポキシ当量 1000 g/equiv のビスフェノール A 型エポキシ化合物を得た。これにアクリル酸 30 g、禁止剤としてのモノメチルエーテルヒドロキノン 0.45 g およびエステル化触媒としてのトリフェニルホスフィン 1.65 g を仕込み、120℃で 5 時間反応させ、酸価 1 mg KOH/g の反応物を得た。さらにこれに、テトラヒドロ無水フタル酸 168 g を投入して 120℃で酸価が 100 mg KOH/g になるまで反応させた。この反応には 3 時間



加熱し、一方、評価用基板を60℃に加熱し、感光層と評価用基板とを、加圧ロールを具備したラミネーターで貼合し、積層物試験片を得た。なお、評価用基板としては、下記の(1)および(2)を使用した。

(1) 銅箔(厚さ35μm)を片面に積層したポリイミドフィルム(厚さ50μm)からなるプリント基板【ユニセル(登録商標)N、宇部興産株式会社製】を1%硫酸水溶液で洗浄し、水洗後、空気流で乾燥したもの。

(2) 25μm厚ポリイミドフィルム【カプトン(登録商標)100H、東レ・デュポン株式会社製】

【0141】<積層物試験片の露光、現像、熱硬化>得られた各種積層物試験片を、メタルハライドランプを有する露光機【オーク(株)製】HMW-680GWを用いて500mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。次に、30℃の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を30秒間、続けて30℃の水で30秒間スプレーすることにより、未露光部分を除去し現像後、150℃、30分の加熱処理を行い、銅張り積層板(評価用基板(1)を使用)とポリイミド積層板(評価用基板(2)を使用)を得た。

【0142】なお、光感度、現像性の評価試料の作製時には、ネガパターンとしてストリーパー21段ステップタブレットを用いて露光した。はんだ耐熱性の評価試料の作製時には、ネガパターンとして4cm×6cmの範囲に1cm×1cmの正方形と2cmの長さの1mm/1mm(ライン/スペース)の銅箔が残るものを使用した。また、電気絶縁性については、ネガパターンとしてIPC(Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuit)規格のIPC-Cを使用した。その他の評価試料の作製時にはネガパターンを使用しなかった。

【0143】<物性評価>物性評価は以下のようにして実施した。結果を表2に示す。また、下記の各評価において、「燃焼性」、「屈曲性」については、ポリイミド積層板について評価し、電気絶縁性については市販基板

(IPC-C)に上記実施例1~8、比較例1~4の各硬化性難燃組成物からなる層(層の厚み40μm)を設けたものを使用した。その他の各評価は銅張り積層板について評価した。

【0144】〔評価項目〕

#### ・燃焼性

試験片は、以下の方法で作成した。厚み25μm、200mm×50mmのポリイミドフィルム(東レデュポン製、カプトン100H)の両面に、厚みが40μmの硬化性難燃組成物層を設け、その後、500mJ/cm<sup>2</sup>でUV照射後、150℃、30分で熱硬化した。この試料を70℃で168時間状態調整した後、260℃のサンドバスにて10秒のソルダーショック処理を行ない難燃試験用の試料とした。燃焼特性は米国のUnderwriters Laboratories Inc.(ULと略す)の高分子材料の難燃性試験規格94UL-VTM試験に準拠した方法で難燃

性を評価した。

【0145】なお、表2中の「VTM」および「NOT」は、以下の基準による。

「VTM-0」：下記の要求事項をすべて満足するもの  
(1) 全ての試験片は、各回接炎中止後10秒を越えて有炎燃焼しない。

(2) 各組5個の試験片に合計10回の接炎を行ない、有炎燃焼時間の合計が50秒を超えないこと。

(3) 有炎または赤熱燃焼が125mmの標線まで達しないこと。

(4) 有炎滴下物により、脱脂綿が着火しないこと。

(5) 第2回目の接炎中止後、各試料の有炎と赤熱燃焼の合計は30秒を超えないこと。

(6) 1組5個の試験片のうち1個のみが要求事項に達しないとき、または有炎時間の合計が51秒から55秒の範囲にあるときは、更に5個の試験片を試験し、すべてが(1)から(5)を満足すること。

【0146】「VTM-1」：下記の要求事項をすべて満足するもの

(1) 全ての試験片は、各回接炎中止後30秒を越えて有炎燃焼しない。

(2) 各組5個の試験片に合計10回の接炎を行ない、有炎燃焼時間の合計が250秒を超えないこと。

(3) 有炎または赤熱燃焼が125mmの標線まで達しないこと。

(4) 有炎滴下物により、脱脂綿が着火しないこと。

(5) 第2回目の接炎中止後、各試料の有炎と赤熱燃焼の合計は60秒を超えないこと。

(6) 1組5個の試験片のうち1個のみが要求事項に達しないとき、または有炎時間の合計が251秒から255秒の範囲にあるときは、更に5個の試験片を試験し、すべてが(1)から(5)を満足すること。

【0147】「VTM-2」：下記の要求事項をすべて満足するもの

(1) 全ての試験片は、各回接炎中止後30秒を越えて有炎燃焼しない。

(2) 各組5個の試験片に合計10回の接炎を行ない、有炎燃焼時間の合計が250秒を超えないこと。

(3) 有炎または赤熱燃焼が125mmの標線まで達しないこと。

(4) 有炎滴下物により、脱脂綿が着火しても良い。

(5) 第2回目の接炎中止後、各試料の有炎と赤熱燃焼の合計は60秒を超えないこと。

(6) 1組5個の試験片のうち1個のみが要求事項に達しないとき、または有炎時間の合計が251秒から255秒の範囲にあるときは、更に5個の試験片を試験し、すべてが(1)から(5)を満足すること。

【0148】「NOT」：以上のクラスいずれにも合格しない場合

50 【0149】・光感度



		燃焼性 94VTM	光感度	現像性	屈曲性	はんだ耐熱性		絶縁抵抗	
						1サイクル	3サイクル	処置前(Ω)	処置後(Ω)
試験例1 (フィルム)	実施例1	VTM-0	12	○	○	◎	◎	$1.6 \times 10^{14}$	$2.3 \times 10^{11}$
	実施例2	VTM-0	11	○	△	◎	◎	$8.1 \times 10^{13}$	$4.4 \times 10^{10}$
	実施例3	VTM-0	10	○	○	◎	◎	$1.8 \times 10^{14}$	$8.1 \times 10^{10}$
	実施例4	VTM-0	11	○	○	◎	◎	$3.8 \times 10^{14}$	$4.5 \times 10^{10}$
	実施例5	VTM-0	9	○	○	◎	○	$1.5 \times 10^{14}$	$2.9 \times 10^{11}$
	実施例6	VTM-0	9	○	○	◎	△	$4.8 \times 10^{14}$	$8.8 \times 10^9$
	実施例7	VTM-0	8	○	○	◎	○	$4.4 \times 10^{14}$	$6.8 \times 10^{10}$
	実施例8	VTM-0	10	○	○	◎	○	$7.5 \times 10^{13}$	$2.9 \times 10^{12}$
	実施例9	VTM-0	14	○	○	◎	◎	$2.0 \times 10^{13}$	$8.7 \times 10^{11}$
	実施例10	VTM-0	14	○	△	◎	◎	$4.1 \times 10^{13}$	$1.6 \times 10^{12}$
	比較例1	NOT	12	○	×	◎	△	$8.0 \times 10^{12}$	$4.6 \times 10^{10}$
	比較例2	NOT	12	○	×	◎	◎	$3.8 \times 10^{14}$	$2.2 \times 10^{11}$
	比較例3	NOT	8	○	×	◎	△	$8.0 \times 10^{12}$	$4.9 \times 10^{10}$
	比較例4	NOT	10	○	○	○	×	$5.6 \times 10^{13}$	$4.8 \times 10^{10}$
試験例2 (インク)	実施例1	VTM-0	13	○	○	◎	○	$2.1 \times 10^{14}$	$8.3 \times 10^{10}$
	実施例2	VTM-0	12	○	○	◎	○	$1.7 \times 10^{13}$	$4.9 \times 10^{11}$
	実施例3	VTM-0	10	○	○	◎	○	$7.5 \times 10^{13}$	$6.0 \times 10^{11}$
	実施例4	VTM-0	10	○	○	◎	○	$3.0 \times 10^{13}$	$8.7 \times 10^{11}$
	比較例1	NOT	12	○	×	◎	△	$5.0 \times 10^{14}$	$8.6 \times 10^{10}$
	比較例2	NOT	12	○	×	◎	○	$8.9 \times 10^{12}$	$9.6 \times 10^5$

【0157】

【発明の効果】本発明のレジスト用硬化性難燃組成物は、優れた難燃性と可撓性、そしてはんだ耐熱性を有す

る保護膜の形成ができ、特にFPC用カバレイ、ソルダーレジスト等の形成に好適に用いることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 小暮 栄吉  
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭  
和電工株式会社総合研究所川崎研究室内  
(72)発明者 山田 健一  
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3番2号 昭  
和電工株式会社総合研究所川崎研究室内

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA10 AB11 AB15 AC01  
AC05 AC06 AD01 BC13 BC45  
BC74 BC83 BC85 CB30 CC17  
CC20  
5E314 AA27 AA32 CC15 FF06 FF19  
GG10 GG26

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第6部門第2区分  
【発行日】平成17年9月2日(2005.9.2)

【公開番号】特開2003-84429(P2003-84429A)  
【公開日】平成15年3月19日(2003.3.19)  
【出願番号】特願2002-62849(P2002-62849)  
【国際特許分類第7版】

G 0 3 F 7/004  
G 0 3 F 7/027  
H 0 5 K 3/28

【F I】

G 0 3 F 7/004 5 0 1  
G 0 3 F 7/004 5 1 2  
G 0 3 F 7/027 5 0 2  
H 0 5 K 3/28 D

【手続補正書】  
【提出日】平成17年3月7日(2005.3.7)  
【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書  
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル系モノマーに由来するエチレン性不飽和末端基を有する感光性アクリレート(A)、前記感光性アクリレート(A)を除くエチレン性不飽和基を有する化合物(B)、および光重合開始剤(C)を含む光硬化性樹脂材料と、少なくとも水和金属化合物および臭素化エポキシ化合物を含む難燃性付与剤(D)とを含有し、前記感光性アクリレート(A)がカルボキシシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物であることを特徴とするレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項2】

前記カルボキシシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物の固形分酸価が5～150mg KOH/gであること、請求項1に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項3】

前記感光性アクリレート(A)が、酸価が5mg KOH/g以上、60mg KOH/g未満のカルボキシシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物と、酸価が60mg KOH/g以上、150mg KOH/g以下のカルボキシシル基を有するウレタン(メタ)アクリレート化合物とを含むことを特徴とする、請求項1または2に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項4】

前記レジスト用硬化性樹脂材料が、電子線硬化性樹脂材料である請求項1に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項5】

前記レジスト用硬化性樹脂材料が、X線硬化性樹脂材料である請求項1に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項6】

熱硬化性樹脂と熱重合触媒とを含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載

のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 7】

前記レジスト用硬化性樹脂材料が、熱硬化性樹脂材料である請求項 1 に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 8】

有機溶媒が含まれていることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 9】

前記水和金属化合物の熱分解時の吸熱量が  $400 \text{ J/g}$  以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 10】

前記水和金属化合物が、水酸化アルミニウムおよび／または水酸化マグネシウムである請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 11】

前記水和金属化合物が、層状結晶構造をなし該結晶層間に水和アニオンを有するハイドロタルサイトもしくはハイドロタルサイト類化合物である請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 12】

前記水和金属化合物が、前記レジスト用硬化性樹脂材料  $100$  質量部に対し  $10 \sim 100$  質量部配合されていることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 13】

前記臭素化エポキシ化合物が、エポキシ当量  $200 \sim 3,000$ 、臭素含有量  $40 \sim 60$  質量%のテトラブロムビスフェノール A 型エポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 14】

前記臭素化エポキシ化合物が、臭素含有量  $30 \sim 60$  質量%の多官能エポキシ（メタ）アクリレート化合物であることを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 15】

前記臭素化エポキシ化合物が、前記レジスト用硬化性樹脂材料  $100$  質量部に対し  $10 \sim 80$  質量部配合されていることを特徴とする請求項 1 ～ 14 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 16】

前記難燃性付与剤が、さらにリン酸エステル化合物を含むことを特徴とする請求項 1 ～ 15 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 17】

前記リン酸エステル化合物のリン原子が 5 価のものである請求項 16 に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 18】

前記リン酸エステル化合物が、芳香族基を有するものである請求項 16 または 17 に記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 19】

前記リン酸エステル化合物が、レジスト用硬化性樹脂材料  $100$  質量部に対し  $0.5 \sim 40$  質量部配合されていることを特徴とする請求項 16 ～ 18 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 20】

粘度が  $500 \sim 500,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) であることを特徴とする請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物。

【請求項 21】

請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物が硬化したことを特徴とする硬化物。

【請求項 22】

請求項 1 ～ 21 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物と着色剤とを含有することを特徴とするインク。

【請求項 23】

請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物または請求項 22 に記載のインクを、基板上に 10 ～ 100  $\mu\text{m}$  の厚みで塗布した後、60℃～100℃の温度範囲で 5 分～30 分間乾燥し、5 ～ 70  $\mu\text{m}$  の厚みとした後、露光および現像後、熱硬化させることを特徴とするレジスト用硬化性難燃組成物の硬化方法。

【請求項 24】

請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物から形成された感光層を支持体上に有することを特徴とするプライフィルム。

【請求項 25】

支持体がポリエスチルフィルムであることを特徴とする請求項 24 に記載のプライフィルム。

【請求項 26】

請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物を支持体上に塗布し乾燥する感光層形成工程を有することを特徴とする感光性プライフィルムの製造方法。

【請求項 27】

請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載のレジスト用硬化性難燃組成物からなることを特徴とする絶縁保護被膜。

【請求項 28】

請求項 27 に記載の絶縁保護被膜を有することを特徴とするプリント配線基板。

【請求項 29】

請求項 27 に記載の絶縁保護被膜を有することを特徴とするフレキシブルプリント配線基板。

【請求項 30】

請求項 24 または 25 に記載の感光性プライフィルムの感光層と基板とを貼合する貼合工程と、感光層を露光工程と、露光工程後の現像工程と、感光層を熱硬化させる熱硬化工程を有することを特徴とするプリント配線基板の製造方法。